



(11) **EP 1 054 030 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.11.2000 Patentblatt 2000/47

(51) Int. Cl.⁷: **C08G 18/08**, C08G 18/66,
C08G 18/72

(21) Anmeldenummer: 00108708.9

(22) Anmeldetag: 22.04.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 08.05.1999 DE 19921412

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Bruchmann, Bernd, Dr.
67251 Freinsheim (DE)
• Servay, Thomas, Dr.
67550 Worms (DE)
• Treuling, Ulrich, Dr.
64625 Bensheim (DE)

(54) **Lineare Oligo- und Polyurethane mit definierter Struktur, ihre Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von linearen Oligo- und Polyurethanen durch Umsetzung von 1 Mol a) Diisocyanat mit 1 Mol b) einer Verbindungen mit zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen von a) und/oder b) gegenüber den funktionellen Gruppen des anderen Reaktionspartners unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß jeweils nur bestimmte funktionelle Gruppen von a) und b) miteinander reagieren.

EP 1 054 030 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich lineare Oligo- und Polyurethane mit definierter Struktur, Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

[0002] Lineare Polyurethane sind in der Regel thermoplastisch verarbeitbar und werden daher allgemein als Thermoplastische Polyurethane (TPU) bezeichnet. TPU sind kristalline oder teilkristalline Werkstoffe und gehören zu der Klasse der thermoplastischen Elastomere. Sie zeichnen sich aus durch eine Kombination von vorteilhaften Stoffeigenschaften, wie beispielsweise einem geringen Abrieb, einer guten Chemikalienbeständigkeit sowie einer hohen Flexibilität bei gleichzeitig einer hohen Festigkeit mit den Vorteilen der kostengünstigen Herstellung, die kontinuierlich oder diskontinuierlich nach verschiedenen bekannten Verfahren, beispielsweise dem Band- oder dem Extruderverfahren, durchgeführt werden kann. Eine Übersicht über TPU, ihre Eigenschaften und Anwendungen wird z.B. im "Kunststoff-Handbuch", Band 7, Polyurethane, 3. Auflage, 1993, herausgegeben von G. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, gegeben.

[0003] Die Herstellung der TPU erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, zumeist difunktionellen Alkoholen. Als difunktionelle Alkohole kommen zum einen solche mit Molekulargewichten größer 400, insbesondere größer 1000, zum Einsatz. Beispiele hierfür sind Polyetherole und Polyesterole. Diese höhermolekularen Alkoholkomponenten bilden die sogenannte Weichphase. Außerdem werden niedermolekulare Alkohole, sogenannte Kettenverlängerer, eingesetzt. Dabei handelt es sich zumeist um zweifunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 62 und 400.

[0004] Nähere Angaben über die oben genannten Einsatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, dem vorgenannten Kunststoff-Handbuch, Band XII, Polyurethane, oder der DE-OS 29 01 774 zu entnehmen.

[0005] Die üblicherweise zur Herstellung von TPU verwendeten Isocyanate reagieren bei den genannten Herstellprozessen gegenüber den eingesetzten Polyolen und Kettenverlängerer nicht selektiv, so daß bei der Reaktion eine statistische Verteilung von Polyurethanen aus kurzkettigen und langkettigen Alkoholen entsteht. Langkettige Diöle ergeben, wie ausgeführt, nach der Umsetzung mit den Diisocyanaten die Weichphase des TPU, während die Urethane aus den Kettenverlängern die Hartphasen bilden.

[0006] Unter bestimmten Voraussetzungen kann es für die Eigenschaften der linearen Polyurethane jedoch vorteilhaft sein, definierte Strukturen zu erzeugen. Beispielsweise kann es Vorteile bieten, wenn man oligomere oder polymere Hartphasenblöcke mit

entsprechenden Weichphasenblöcken kombiniert, was bei einer statistischen, d.h. nicht steuerbaren, Verteilung von Hart- und Weichphasen in den herkömmlichen Prozessen nicht gelingt.

5 [0007] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein einfaches Verfahren zu finden, mit dem definiert aufgebaute lineare Oligo- und Polyurethane aus handelsüblichen Rohstoffen hergestellt werden können.

10 [0008] Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, indem Unterschiede in der Reaktivität der Isocyanatgruppen von vorzugsweise Diisocyanaten beziehungsweise Unterschiede in der Reaktivität der funktionellen Gruppen der mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen ausgenutzt werden, um einen selektiven Segmentaufbau der Polymere zu steuern.

15 [0009] Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von linearen Oligo- und Polyurethanen durch Umsetzung von Diisocyanaten a) mit Verbindungen mit vorzugsweise zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen b), dadurch gekennzeichnet, dass a) und/oder b) funktionelle Gruppen mit gegenüber den funktionellen Gruppen des anderen Reaktionspartners unterschiedlicher Reaktivität aufweisen und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass bei jedem Reaktionsschritt jeweils bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren.

20 [0010] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren hergestellten Oligo- und Polyurethane.

25 [0011] Vorzugsweise werden jeweils die Gruppen der Verbindungen a) und b) miteinander reagieren, die die höhere Reaktivität aufweisen.

30 [0012] Als Oligourethane werden hierbei Verbindungen mit mindestens einer Urethangruppe, im einfachsten Fall Reaktionsprodukte aus einem Mol eines Diisocyanats und einem Mol einer Verbindung mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, und einem Molekulargewicht M_n bis 2000 g/mol verstanden. Als Polyurethane werden Verbindungen mit Molekulargewichten M_n größer 2000 g/mol verstanden.

35 [0013] An Stelle der oder zusätzlich zur Urethangruppe können die Oligo- und/oder Polyurethane auch Gruppen enthalten, die aus der Umsetzung von Isocyanatgruppen und Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen resultieren.

40 [0014] Unter linearen Oligo- und Polyurethanen werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Urethangruppen verstanden, die strukturell einheitlich aus Molekülen aufgebaut sind, die je eine funktionelle Gruppe A und eine funktionelle Gruppe B aufweisen mit der Maßgabe, dass A eine mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und B eine Isocyanatgruppe ist. Die Moleküle mit den funktionellen Gruppen A und B werden in einer Vorreaktion erzeugt aus einem Mol eines Diisocyanats und einem Mol einer mit Isocyanat reaktiven, vorzugsweise difunktionellen Verbindung, wobei mindestens einer der beiden Reaktionspartner eine gegenüber dem anderen Reaktionspartner

unterschiedliche Reaktivität in den funktionellen Gruppen aufweisen muß. Im Anschluß an die Vorreaktion werden die Moleküle mit den funktionellen Gruppen A und B intermolekular polymerisiert.

[0015] Unter linearen Oligo- und Polyurethanen werden im Sinne der Erfindung auch Moleküle verstanden, die einen geringen Grad an Verzweigung aufweisen können. Die Verzweigungen können durch Nebenreaktionen, z.B. durch Allophanat- oder Biuretbildung, hervorgerufen werden oder aber bewußt durch Zusatz von Reaktionspartnern mit einer Funktionalität grösser 2 eingeführt werden. Die Zusatzmenge von einem Reaktionspartner und/oder b) mit einer Funktionalität grösser 2 sollte bezogen auf die Gesamt Mischung a) und b) 10 mol-% nicht überschreiten.

[0016] Ebenfalls möglich ist die Copolymerisation von Molekülen mit den funktionellen Gruppen A und B mit anderen Molekülen mit den funktionellen Gruppen A und B, wobei diese Moleküle entweder separat erzeugt werden oder durch Copolymerisation einer Reaktandenmischung in situ entstehen. Als Voraussetzung gilt hier, dass die Molekülpaare mit den funktionellen Gruppen A und B mit sich selbst reagieren können.

[0017] Als Isocyanate sind prinzipiell alle organischen Diisocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte geeignet, bevorzugt eingesetzt werden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (HDI), Dodecyldiisocyanat (DDI), 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)isocyanat (4,4'-HMDI) oder 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (BIC).

[0018] Besonders bevorzugt sind jedoch Isocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, z.B. aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluyldiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), 3-Alkyl-4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, wobei der Alkylrest 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, oder aliphatische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethyl-pentamethylen-diisocyanat, 2-Isocyanatopropyl-cyclohexyl-isocyanat, Lysinalkylesterdiisocyanat, wobei Alkyl für C₁ bis C₁₀ steht, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)isocyanat (2,4'-HMDI) und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

[0019] Weiterhin sind Isocyanate besonders bevorzugt, deren NCO-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Erstdaddition eines Alkohols oder Amins an einer NCO-Gruppe ein Reaktivitätsabfall bei der zweiten NCO-Gruppe induzieren läßt. Beispiele dafür sind Isocyanate, deren NCO-Gruppen über ein elektronisches System gekoppelt sind, z.B. 1,3- und 1,4-Phenyldiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat (NDI), Diphenyldiisocyanat, Tolindidiisocyanat oder 2,6-Toluyldiisocyanat (2,6-TDI). Natürlich können auch Mischungen der genannten Isocyanate verwendet werden.

[0020] Als Verbindungen mit zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, deren funktionelle Gruppen sterisch oder

elektronisch bedingt gegenüber NCO-Gruppen ine unterschiedlich Reaktivität aufweisen. Bevorzugt werden Verbindungen mit einer primären und einer sekundären oder tertiären Hydroxylgruppe, einer primären und einer sekundären oder tertiären Mercaptogruppe, einer primären und einer sekundären Aminogruppe, einer Hydroxylgruppe und einer Mercaptogruppe, einer Mercaptogruppe und einer Aminogruppe oder einer Hydroxylgruppe und einer Aminogruppe im Molekül eingesetzt.

[0021] Beispiele für die genannten Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen sind Propylenglykol, 1,2- und 1,3-Butandiol, 1,2- und 1,3-Pentandiol, Propan-1,2-dithiol, Butan-1,2-dithiol, N-Methylhexamethyldiamin, Toluyldiamin, Isophorondiamin, Mercaptoethanol, 1-Mercaptopropanol-2, Mercaptobutanol, Cysteamin, Aminopropanthiol, Ethanolamin, Propanolamin, 2-(2'-Aminoethoxy)ethanol oder höhermolekulare Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, N-Methylethanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)-ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 5-Aminopentanol-1, 6-Aminohexanol-1, 9-Aminodioxan-onan-1-ol, 4-Hydroxypiperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, 2-Amino-2'-hydroxy-diethylsulfid oder 2-Amino-2'-hydroxydiethylsulfon.

Weiterhin sind auch Mischungen der genannten Verbindungen einsetzbar.

[0022] Um bei der Herstellung der linearen Oligo- oder Polyurethane genau definierte Strukturen zu erhalten ist es notwendig, zunächst ein Mol eines Diisocyanats ggf. mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen, mit einem Mol einer Verbindung mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen ggf. ebenfalls unterschiedlicher Reaktivität, wobei mindestens eine der beiden Verbindungen Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität aufweist, zu einer Verbindung des Typs A-B umzusetzen, die sowohl eine freie Isocyanatgruppe als auch eine freie mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen, z.B. durch Erwärmung und/oder durch Katalysatorzugabe kann dieses Molekül dann intermolekular zu einem linearen, unverzweigten Oligo- oder Polyurethan aus definierten Blöcken (A-B) reagieren. Diese Blöcke A-B lassen sich ggf. kombinieren mit Blöcken A'-B, A-B' oder A'-B', das heißt Blöcken mit je einer freien Isocyanatgruppe und einer freien mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die aus anderen Diisocyanaten bzw. Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen resultieren, die entweder separat hergestellt oder auch in situ aus anderen Aufbaukomponenten erzeugt werden können.

[0023] Die Reaktion des Molegewichtsaufbaus kann beendet werden durch Zugabe einer mit den reaktiven Gruppen der Reaktionspartner reaktiven Verbindung oder durch weiteren Zusatz eines der beiden Reaktionspartner. Die Reaktion kann jedoch auch bis nahezu zur vollständigen Abreaktion des Startmoleküls zur

Erreichung sehr hochmolekularer Strukturen geführt werden.

Da das erfindungsgemäße lineare Oligo- oder Polyurethan Endgruppen unterschiedlicher Funktionalität besitzt, z.B. am einen Ende eine NCO-Gruppe und am anderen Ende eine OH-Gruppe, lassen sich die Moleküle durch den Vorgang des Abbrechens der intermolekularen Polymerisation je nach Wunsch funktionalisieren oder auch verzweigen. So lassen sich durch Abbruch mittels eines Diols oder eines Aminoalkohols oder eines Diamins Moleküle mit OH- oder NH-Endgruppen erzeugen, durch Zugabe eines Diisocyanats lassen sich NCO-Gruppen als Endgruppen einbauen. Diese z.B. OH-, NH- oder NCO-terminierten Oligomer- oder Polymerblöcke lassen sich mit konventionellen Bausteinen der Polyurethanchemie zu linearen oder verzweigten Strukturen höheren Molekulargewichts umsetzen. So lassen sich z.B. durch Zugabe eines Polyether- oder Polyesterdiols zu einem erfindungsgemäß NCO-terminierten linearen Polyurethan lineare thermoplastische Polyurethane erzeugen.

[0024] Durch Abbruch mittels Zugabe eines mehrfunktionellen Alkohols, Amins oder Isocyanats lassen sich auch sternförmige Moleküle erzeugen.

[0025] Falls erforderlich, lassen sich die funktionellen Endgruppen der erfindungsgemäßen linearen, unverzweigten Polyurethane auch modifizieren oder inertisieren.

[0026] NCO-terminierte Polymere können beispielsweise mit Fettalkoholen, Fettaminen oder Doppelbindungen enthaltenden Monoalkoholen, wie Allylalkohol, Vinylalkohol, Hydroxyethylacrylat, Hydroxybutylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat ganz oder teilweise umgesetzt werden. Hydroxyl-, Mercaptan- oder Amin-terminierte Polymere lassen sich beispielsweise durch Umsetzung mit Monocarbonsäuren, beispielsweise Fettsäuren, oder Monoisocyanaten inertisieren, durch Acrylsäuren funktionalisieren, mit Dicarbonsäuren verestern oder durch Addition von Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid kettenverlängern.

[0027] Die Umsetzung kann dabei jeweils ohne Lösungsmittel, vorzugsweise jedoch in Lösung erfolgen. Als Lösungsmittel sind alle bei Umsetzungstemperatur flüssigen, gegenüber den Monomeren und den Endprodukten inerten Verbindungen geeignet.

[0028] Der Einsatz der erfindungsgemäßen linearen und unverzweigten Polyurethane erfolgt beispielsweise als Thermoplast, zur Herstellung von Thermoplasten, als Baustein zur Herstellung von Polyurethanen oder für andere Polyadditions- oder Polykondensationspolymere.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind in ihrem Einsatz als Phasenvermittler, Rheologiehilfsmittel, Thixotropiermittel, oder als Nukleierungsreagenzien zu sehen.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren soll an den folgenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1: Herstellung eines linear unverzweigten Polyurethans aus IPDI und Ethanolamin, OH-terminiert

[0030] 44,2 g (0,2 mol) IPDI wurden in 100 ml getrocknetem Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und auf -5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 12,2 g (0,2 mol) Ethanolamin, gelöst in 50 ml getrocknetem DMAc innerhalb 1h zugetropft. Der NCO-Gehalt der Mischung betrug 4,1 %. Das Produktgemisch wurde auf 60°C erwärmt und 3 ml einer 2%igen Lösung von Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) in Tetrahydrofuran (THF) zugegeben. Der NCO-Gehalt der Mischung nahm mit dem Aufbau der Molmasse kontinuierlich ab. Bei einem NCO-Gehalt von 0,3 % wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 g Ethanolamin, gelöst in 5 ml DMAc, beendet. Das Reaktionsprodukt wies eine OH-Funktionalität von 2 auf. Nach Entfernung des Lösemittels wurden folgende Parameter bestimmt:

Hydroxylzahl:
29 mg KOH/g
GPC-Analytik (PMMA-Eichung)

Molmassen

M_n :
3818 g/mol
 M_w :
6490 g/mol

Beispiel 2: Herstellung eines linearen unverzweigten Polyurethans aus IPDI und 1,2-Propandiol, OH-terminiert

[0031] 44,2 g (0,2 mol) IPDI wurden in 100 ml getrocknetem Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und auf -10°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 15,2 g (0,2 mol) 1,2-Propandiol, gelöst in 50 ml getrocknetem DMAc innerhalb 40 min zugetropft. Anschließend wird die Mischung auf 80°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes kontrolliert. Bei einem NCO-Gehalt von 0,25 % wurde die Reaktion durch Zugabe von 0,8 g Ethanolamin, gelöst in 5 ml DMAc, beendet. Das Reaktionsprodukt wies eine OH-Funktionalität von 2 auf. Nach Entfernung des Lösemittels wurden folgende Parameter bestimmt:

Hydroxylzahl:
24 mg KOH/g
GPC-Analytik (PMMA-Eichung)

Molmassen

M_n :
4765 g/mol
 M_w :
8575 g/mol

Beispiel 3: Herstellung eines linearen unverzweigten n-Polyurethans aus 2,4-TDI und Ethanolamin, OH-terminiert

[0032] 34,8 g (0,2 mol) TDI wurden in 100 ml getrocknetem Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und auf -15°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 12,2 g (0,2 mol) Ethanolamin, gelöst in 50 ml getrocknetem DMAc innerhalb 1 h zugetropft. Der NCO-Gehalt der Mischung betrug 4,3 %. Das Produktgemisch wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur (23°C) erwärmt, während der NCO-Gehalt der Mischung mit dem Aufbau der Molmasse kontinuierlich abnahm. Bei einem NCO-Gehalt von 0,5 % wurde die Reaktion durch Zugabe von 1,5 g Ethanolamin, gelöst in 5 ml DMAc, beendet. Das Reaktionsprodukt wies eine OH-Funktionalität von 2 auf. Nach Entfernung des Lösemittels wurden folgende Parameter bestimmt:

Hydroxylzahl:
52 mg KOH/g
GPC-Analytik (PMMA-Eichung)

Molmassen

M_n :
2160 g/mol
 M_w :
3240 g/mol

Beispiel 4: Herstellung eines linearen unverzweigten Polyurethans aus IPDI und 2-(2'-Aminoethoxy)ethanol, NCO-terminiert

[0033] 222 g (1 mol) IPDI wurden in 500 ml getrocknetem Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und auf -5°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 105 g (1 mol) 2-(2'-Aminoethoxy)ethanol, gelöst in 250 ml getrocknetem DMAc innerhalb 2 h zugetropft. Der NCO-Gehalt der Mischung betrug danach 4,0 %. Das Produktgemisch wurde auf 40°C erwärmt und 8 ml einer 2%igen Lösung von Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) in DMAc zugegeben. Der NCO-Gehalt der Mischung nahm mit dem Aufbau der Molmasse kontinuierlich ab. Bei einem NCO-Gehalt von 0,6 % wurde die Reaktion durch Zugabe von 35 g IPDI beendet. Das Reaktionsprodukt wies eine NCO-Funktionalität von 2 auf. Nach Entfernung des Lösemittels wurden folgende Parameter bestimmt:

NCO-Gehalt:
3,7 %
GPC-Analytik (PMMA-Eichung)

Molmassen

M_n :
2347 g/mol

M_w :
3286 g/mol

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von linearen Oligo- und Polyurethanen durch Umsetzung von 1 Mol a) Diisocyanaten mit 1 Mol b) Verbindungen mit zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen von a) und/oder b) gegenüber den funktionellen Gruppen des anderen Reaktionspartners unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen und die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß jeweils nur bestimmte funktionelle Gruppen von a) und b) miteinander reagieren.
2. Verfahren zur Herstellung von linearen Oligo- und Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils die Gruppen von a) und b) miteinander reagieren, die eine höhere Reaktivität aufweisen.
3. Verfahren zur Herstellung von linearen Oligo- und Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen a) ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3-Alkyl-4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, wobei Alkyl für C₁ bis C₁₀ steht, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Tolidindiisocyanat, Diphenylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylesterdiisocyanat, wobei Alkyl für C₁ bis C₁₀ steht, Isophorondiisocyanat, 2-Butyl-2-ethylpentamethylen-diisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat, 4,4'- und 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat, 1,3- oder 1,4-Bis (isocyanatomethyl)cyclohexan oder aus deren Mischungen.
4. Verfahren zur Herstellung von linearen Oligo- und Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen Verbindungen b) mit einer primären und einer sekundären oder tertiären Hydroxylgruppe oder einer primären und einer sekundären oder tertiären Mercaptogruppe, einer primären und einer sekundären Aminogruppe, einer Hydroxylgruppe und einer Mercaptogruppe, einer Mercaptogruppe und einer Aminogruppe oder einer Hydroxylgruppe und einer Aminogruppe im Molekül sind.
5. Verfahren zur Herstellung von linearen Oligo- und Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß ein

Mol eines Isocyanats a) mit einem Mol einer Verbindung mit zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen b) unterschiedlicher Reaktivität umgesetzt wird und die entstandene Verbindung, die sowohl eine freie Isocyanatgruppe als auch eine freie mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, intermolekular zu einem Oligo- oder Polyurethan reagiert.

6. Lineare Oligo- und Polyurethane, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verwendung der linearen Oligo- und Polyurethane nach Anspruch 6 als Thermoplast.
8. Verwendung der linearen Oligo- und Polyurethane nach Anspruch 6 als Komponente zur Herstellung von Polyurethanen.
9. Verwendung der linearen Oligo- und Polyurethane nach Anspruch 6 als Komponente zur Herstellung von Polyadditions- oder Polykondensationspolymeren.
10. Verwendung der linearen Oligo- und Polyurethane nach Anspruch 6 als Komponente zur Herstellung von Stern- oder Kammpolymeren.
11. Verwendung der linearen Oligo- und Polyurethane nach Anspruch 6 als Phasenvermittler, Rheologiehilfsmittel, Thixotropiermittel oder Nukleierungsreagenzien.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 10 8708

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 150 444 A (HENKEL KGAA) 7. August 1985 (1985-08-07) * Seite 4, Zeile 13 - Seite 6, Zeile 7 * * Beispiel 2 * * Ansprüche 1,8 *	1-8	C08G18/08 C08G18/66 C08G18/72
A	EP 0 696 604 A (BAYER AG) 14. Februar 1996 (1996-02-14) * Seite 4, Zeile 39 - Seite 4, Zeile 41 * * Ansprüche 1,6 *	1-11	
A	EP 0 634 432 A (FREUDENBERG CARL FA) 18. Januar 1995 (1995-01-18) * Spalte 3, Zeile 48 - Spalte 4, Zeile 54 * * Anspruch 1 *	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 17. August 2000	Prüfer Heidenhain, R
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (Pst/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 8708

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0150444 A	07-08-1985	DE 3401129 A	18-07-1985
		AT 50275 T	15-02-1990
		CA 1255035 A	30-05-1989
		DE 3481312 D	15-03-1990
		DK 11885 A	15-07-1985
		JP 1921593 C	07-04-1995
		JP 6045667 B	15-06-1994
		JP 60161416 A	23-08-1985
		US 4623709 A	18-11-1986
		ZA 8500277 A	25-09-1985
EP 0696604 A	14-02-1996	DE 4428458 A	15-02-1996
		CA 2155564 A	12-02-1996
		DE 59504962 D	11-03-1999
		ES 2127438 T	16-04-1999
		JP 8059787 A	05-03-1996
		US 5942593 A	24-08-1999
EP 0634432 A	18-01-1995	DE 4319439 C	16-06-1994
		JP 2996871 B	11-01-2000
		JP 7018053 A	20-01-1995
		US 5496909 A	05-03-1996

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82